

Process for producing plastic pipes

Patent number: DE3903436

Publication date: 1990-07-12

Inventor:

Applicant: BECKER PRUENTE GMBH (DE)

Classification:

- international: B29C71/04; B32B1/08; B32B27/08; B32B31/30;
C08J3/24; C08J7/04; C08L23/04; E03B7/00

- european: B29C71/04, B32B1/08

Application number: DE19893903436 19890206

Priority number(s): DE19893903436 19890206; DE19893900355 19890107

Abstract of DE3903436

In a process for producing plastic pipes, in particular for underfloor heating installations and for drinking water supply, which are composed of a basic polyethylene body, a bonding agent layer applied on the outer circumference of this basic body and a layer applied on this bonding agent layer as an oxygen barrier, it is provided according to the invention that after the extrusion of the basic body and the coating with bonding agent and oxygen barrier layer the finished plastic pipe is crosslinked.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Process for producing plastic pipes

Legal status (INPADOC) of DE3903436

DE F	3903436 A	(Patent of invention)
PRS Date :	1992/02/13	
PRS Code :	8110	
Code Expl.:	+ REQUEST FOR EXAMINATION PARAGRAPH 44	
PRS Date :	1992/06/11	
PRS Code :	8125	
Code Expl.:	CHANGE OF THE MAIN CLASSIFICATION	
IPC:	B29C 47/02	
PRS Date :	1995/02/02	
PRS Code :	D2	
Code Expl.:	+ GRANT AFTER EXAMINATION	
PRS Date :	1995/07/06	
PRS Code :	8363	
Code Expl.:	- OPPOSITION AGAINST THE PATENT	
PRS Date :	1997/10/02	
PRS Code :	8327	
Code Expl.:	CHANGE IN THE PERSON/NAME/ADDRESS OF THE PATENT OWNER	
NEW OWNER:	BECKER PLASTICS GMBH, 45711 DATTELN, DE	
PRS Date :	1998/02/26	
PRS Code :	8368	
Code Expl.:	+ OPPOSITION REFUSED DUE TO INADMISSIBILITY	
PRS Date :	2001/11/15	
PRS Code :	8310	
Code Expl.:	- ACTION FOR DECLARATION OF ANNULMENT	

BEST AVAILABLE COPY



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 39 03 436 C 2

⑤① Int. Cl.⁶:
B 29 C 47/02
F 16 L 9/12
B 32 B 31/30
C 08 L 23/04
C 08 J 3/24
C 08 J 7/04

②① Aktenzeichen: P 39 03 436.4-16
②② Anmeldetag: 6. 2. 89
④③ Offenlegungstag: 12. 7. 90
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 2. 2. 95

DE 39 03 436 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③③ Innere Priorität: ③② ③③ ③①
07.01.89 DE 39 00 355.8

⑦③ Patentinhaber:
Becker-Prünke GmbH, 45711 Datteln, DE

⑦④ Vertreter:
Herrmann-Trentepohl, W., Dipl.-Ing., 44623 Herne;
Kirschner, K., Dipl.-Phys.; Grosse, W., Dipl.-Ing.;
Bockhorni, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 81476
München

⑦② Erfinder:
Antrag auf Nichtnennung

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	33 10 294 C1
DE	35 04 349 A1
GB	11 41 670
EP	02 80 066 A2

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Kunststoffrohren

DE 39 03 436 C 2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoffrohren, insbesondere für Fußbodenheizanlagen und für die Trinkwasserversorgung gemäß dem Anspruch 1.

Werden derartige Rohre bei der Installation von Fußbodenheizungen verwendet, ist deren Beschichtung mit einer Sauerstoffsperre zum Beispiel aus EVOH (Ethylen-Vinylalkohol) notwendig, um eine Sauerstoffdiffusion durch das Rohr in das Heizwasser zu verhindern, da sie zur Korrosion der Metallteile der Heizanlage führt.

In der Verfahrenstechnik der Herstellung von Kunststoffrohren ist es bekannt (GB 1 141 670), mit Hilfe eines Extruders und eines besonders ausgestalteten Extruder-Kopfes mehrere koaxiale Schichten auf ein Rohr aufzubringen. Hierbei ist es auch bekannt (EP 02 80 066 A2), ein Kunststoffrohr aus drei Schichten aufzubauen, dessen innere Schicht aus einem Polyolefin besteht und den Grundkörper bildet, während eine Sperrschicht gegen Sauerstoff und eine Haftvermittlerschicht vorgesehen sind; dies geschieht in einem Extruder durch gemeinsames Extrudieren aller drei Schichten, die miteinander verbunden werden.

Nach einem anderen vorbekannten Verfahren (DE 3 504 349 A1) wird eine biaxial orientierte, sauerstoff- und feuchtigkeitsundurchlässige Sperrschichtfolie durch Coextrusion einer Schicht eines Basismaterials, das aus Polyethylen, Polypropylen oder Copolymeren von Ethylen mit anderen Olefinen ausgewählt ist und von wenigstens einer Schicht aus einem Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer sowie von wenigstens einer Klebmittelschicht hergestellt wird, die zwischen der Basisschicht und dem Methylen-Vinylalkohol-Copolymeren angeordnet ist. Bei diesem Verfahren wird die Verbundfolie sofort abgekühlt, so daß die Kristallinität der Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren nicht mehr als etwa 25% beträgt, worauf die Verbundfolie in Längsrichtung mit bestimmten Verstreckungsgraden biaxial orientiert wird.

Im Zusammenhang mit einem Verfahren zur Herstellung unter anderem eines Rohres, das aus einem vernetzten Polyolefin geformt und danach durch eine Wärmebehandlung vernetzt wird, wobei das Peroxid enthaltende Extrusionsgemisch ein Propfpolymer enthält, das durch Wasserfeuchtigkeit vernetzbar ist und das Rohr zur Erzielung einer Vernetzung der Wasserfeuchtigkeit ausgesetzt wird, ist es bekannt geworden, ein Verbundrohr als Ganzes zu vernetzen (DE 33 10 294 C1). Bei derartigen chemischen Vernetzungsverfahren sind Zersetzungsprodukte im Endprodukt jedoch nicht auszuschließen.

Demgegenüber bietet die physikalische Vernetzung Vorteile, da keine Chemikalien benötigt werden. Das vernetzte Polyethylenrohr ist deshalb frei von Resten von Vernetzungschemikalien und daher toxisch einwandfrei.

In der Praxis wird als physikalisches Vernetzungsverfahren bislang nur die Elektronenstrahlvernetzung durchgeführt. Dabei wird ein Polyethylenrohr mit energiereichen Elektronen beschossen, wobei die Vernetzung erfolgt. In der Praxis wird das Rohr mit einer bestimmten Geschwindigkeit unter einem oder mehreren gerichteten Elektronenstrahlbüscheln aus einer Elektronenbeschleunigungsanlage durchgezogen und gleichzeitig mehrfach gedreht. Dadurch erhält man eine Vernetzung der Molekülketten, die über die Länge und den Umfang des Rohres gleichmäßig ist und in dieser

Gleichmäßigkeit des Vernetzungsgrades von keinem anderen Verfahren übertroffen wird. Ein weiteres wesentliches Merkmal dieses Vernetzungsverfahrens ist die Temperatur, bei welcher die Vernetzung stattfindet. Sie liegt wesentlich unterhalb des Kristallitschmelzbereichs von Polyethylen. Somit bleibt die für gewisse Rohreigenschaften vorteilhafte Struktur des unvernetzten Rohres bei der Vernetzung praktisch unverändert erhalten. Die amorphen Bereiche, also die Schwachstellen des Polyethylens werden vernetzt, während die kristallinen, d. h. stabileren Bereiche erhalten bleiben. Die kristalline Matrix wirkt somit wie eine Pseudovernetzung. Diese Vorteile können aber durch die anschließende Beschichtung des Polyethylengrundkörpers teilweise zunichte gemacht werden. Denn das zuvor vernetzte Polyethylenrohr wird naturgemäß beim Beschichten erneut aufgeheizt, wodurch gewisse Veränderungen in der Molekülstruktur des Rohres auftreten können.

Auch ist das Verfahren relativ arbeitsaufwendig. Bei der Herstellung des Kunststoffrohres nach diesem Verfahren müssen nämlich eine Vielzahl von Verfahrensschritten durchgeführt werden. Zunächst muß das Basisrohr selbst extrudiert werden. Nach der Extrusion wird dieses in der Regel aufgewickelt und zu einer Betriebsstelle gebracht, wo es vernetzt wird. Nach Durchführung des Vernetzungsvorganges muß das nunmehr vernetzte Basisrohr wieder an eine Produktionsstelle gebracht werden, wo weitere Schichten aufgebracht werden. Offensichtlich ist ein solches Verfahren nicht nur arbeits- und zeitaufwendig, sondern auch mit erheblichen Kosten verbunden.

Das vorgenannte Vernetzungsverfahren wird bisher auch nur auf den Rohrgrundkörper durchgeführt. Das hat seinen Grund darin, daß die Vernetzung eines Polyethylenrohres mit dem Entstehen von Wasserstoff verbunden ist. Sofern sich auf dem Polyethylenrohr eine weitere Schicht, wie beispielsweise eine Haftvermittlerschicht befindet, bildet der austretende Wasserstoff Bläschen, welche zu einer inhomogenen Verbindung der äußeren Schicht auf dem Basisrohr führt, mit der Folge, daß sich die aufgetragenen Schichten vom Basisrohr ablösen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das genannte Verfahren so zu führen, daß ein homogenes, mit einer Sauerstoffsperre versehenes Kunststoffrohr entsteht, d. h. daß nicht durch austretenden Wasserstoff gestört wird.

Diese Aufgabe löst die Erfindung mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst das Rohr komplett hergestellt. Auf den unvernetzten Polyethylengrundkörper wird ein Haftvermittler aus den Materialien PE-HD bzw. PE-MD mit funktionellen Gruppen PE-ter-primär bzw. PE-Copolymer und eine Sauerstoffsperre aus Ethylen-Vinylalkohol aufgebracht. Dieses Halbfertigprodukt wird dann vernetzt und zwar durch die oben beschriebene Elektronenstrahlvernetzung.

Es hat sich dabei überraschender Weise herausgestellt, daß keine Bläschenbildung mehr auftritt. Offenbar führt die erfindungsgemäß vorgesehene Mischung dazu, daß es dem bei der Vernetzung entstehenden Wasserstoff unmöglich wird, den Kunststoff zu durchdringen. Als Folge davon wird der bei der Vernetzung entstehende Wasserstoff offenbar über den Rohrrinnenraum abgeführt und tritt nicht mehr über die äußere Mantelfläche

des Basisrohres aus. Dadurch wird die Verbindung zwischen der Sauerstoffsperrschicht und dem Basisrohr so homogen, daß man das Rohr praktisch als fertig bezeichnen kann, da bei der Extrusion und der Beschichtung des Rohres eventuell auftretende Störstellen durch die abschließende Vernetzung beseitigt werden, wobei Basisrohr, Haftvermittler und Sperrschicht vernetzt sind.

Die Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens nach Anspruch 2 ermöglicht es, die Herstellung noch effizienter und kürzer zu gestalten.

Das kann nach Anspruch 3 dadurch erreicht werden, daß bei der Herstellung des Grundkörpers die Beschichtung durch Coextrusion über ein oder mehrere Extruder-Köpfe durchgeführt wird. Bei diesen Verfahren sind drei Extruder einander zugeordnet, von dem der eine die Extrusion des Basisrohres und die beiden anderen Extrusionen von Haftvermittler und Sperrschicht bewirkt.

Gemäß der Ausführungsform nach Anspruch 4 ermöglicht es die Erfindung auch, die Beschichtung und Extrusion in einem Extruder-Kopf auszuführen. Die Grundmaterialien werden dem Extruder-Kopf so zugeführt, daß aus ihm das fertig beschichtete Rohr hervorgeht.

In jedem Fall entsteht schon bei der Extrusion ein im wesentlichen homogenes Rohr, so daß nur noch ein zusätzlicher Verfahrensschritt, nämlich die Vernetzung, stattfinden muß, um das Endprodukt zu halten.

Beispiel

Das Rohr, welches aus den Materialien PE-HD bzw. PE-MD mit den funktionellen Gruppen PE-ter-Polymer bzw. PE-Copolymer mit einer Sauerstoffsperrschicht aus Ethylen-Vinylalkohol (EVOH) besteht, wird in einem Extruder bei einer Temperatur von 205 Grad Celsius hergestellt. Nach der Extrusion wird das Rohr einer Elektronenstrahlvernetzung unterworfen, wobei die Elektronenbeschleunigerspannung 4,5 MeV beträgt und die Strahlendosis 10 Mrad beträgt. Es wird ein Vernetzungsgrad (Gel-Gehalt) von 65 bis 70% erreicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffrohren, insbesondere für Fußbodenheizungsanlagen und für die Trinkwasserversorgung, die aus einem Polyethylengrundkörper, einer auf dem Außenumfang dieses Grundkörpers aufgetragenen Haftvermittlerschicht und auf dieser aufgetragenen Sauerstoffsperrschicht aufgebaut sind, wobei nach der Extrusion des Grundkörpers und der Beschichtung mit Haftvermittler und Sauerstoffsperrschicht das fertige, aus mehreren Schichten bestehende Kunststoffrohr einer Elektronenstrahlvernetzung unterworfen wird, so daß ein im wesentlichen homogenes vernetztes Rohr entsteht, welches neben dem Polyethylengrundkörper aus den Materialien PE-HD bzw. PE-MD mit den funktionellen Gruppen PE-ter-Polymer bzw. PE-Copolymer mit einer Sauerstoffsperrschicht aus Ethylen-Vinylalkohol besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig mit der Extrusion des Grundkörpers die Beschichtung mit Haftvermittler und Sauerstoffsperrschicht stattfindet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Grundkörpers

und die Beschichtung durch Coextrusion über ein oder mehrere Extruder-Köpfe durchgeführt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung von Grundkörper und Beschichtungen bereits im Extruderkopf des Extruders vorgenommen wird.

- Leerseite -